

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of  
GREFENSTEIN et al.

Serial No.

Filed: DEC 9 1997

For: LAMINATED SHEETS OR FILMS AND MOLDINGS THEREOF

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

CLAIM TO PRIORITY

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provide in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 196 51 350.2  
Filed : December 10, 1996

Germany: 197 25 560.4  
Filed: June 17, 1997

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

*HBKeil*  
Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967  
Attorney for Applicants

1101 Connecticut Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-0100  
HBK/lc

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland  
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verbundschichtplatten oder -folien und Formkör-  
per daraus"

am 10. Dezember 1996 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-  
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-  
bole C 08 L, B 32 B und C 08 J der Internationalen Patent-  
klassifikation erhalten.

München, den 26. November 1997

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Wallner", is written over a stylized, decorative flourish.

Wallner

Zeichen: 196 51 350.2

BASF Aktiengesellschaft

10. Dezember 1996  
NAE19960920 IB/SF/ws

5

---

**Verbundschichtplatten oder -folien und Formkörper daraus**

---

10

---

15 Die Erfindung betrifft Verbundschichtplatten oder -folien, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und Formkörper daraus.

Beim Einsatz von Kunststoffen im Außenbereich, bei dem sie der Witterung und insbesondere UV-Strahlung ausgesetzt sind, werden hohe Anforderungen an die UV- und Witterungsbeständigkeit gestellt. Insbesondere beim Einsatz in Karosserie-Außenteilen im Fahrzeugbereich werden zudem hohe Anforderungen an die weiteren mechanischen Eigenschaften, wie die Tieftemperaturzähigkeit, wie auch an die optische Qualität gestellt. Die derzeit eingesetzten Verfahren bzw. Werkstoffe erfüllen diese Bedingungen nicht immer.

Karosserieteile aus Kunststoffen werden beispielsweise decklackiert oder in Masse eingefärbt und klarlackiert. Die Decklackierung erfordert dabei eine hohe Wärmeformbeständigkeit, die nur wenige Kunststoffe erfüllen. Eine 30 Masseinfärbung insbesondere mit Effektpigmenten ist sehr kostenaufwendig und vermindert vielfach die mechanischen Eigenschaften des Substrates.

Anstelle einer Sprühlackierung können andere Beschichtungsverfahren, beispielsweise die Hinterspritztechnologie verwendet werden. Dazu werden 35 Lackfolien durch Walzenbeschichtungs- oder Tiefdruckverfahren hergestellt und mit Trägermaterialien hintspritzt oder hinterpreßt. In der EP-B1-0 361

823 sind derartige Folien beschrieben, die aus Fluorpolymeren oder deren Gemischen mit Acrylaten bestehen. Sie werden mit härtbaren, mit Füllkörpern verstärkten Polyestermassen hinterpreßt. Die Schichten können auch Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere (ABS) enthalten. Bislang findet dieses  
5 Verfahren nur für Effekteinfärbungen und mehrfarbige Dekore Verwendung, da die Folien sehr kostspielig sind.

Außerdem sind coextrudierte Platten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und ABS als Karosseriewerkstoff bekannt. Beispielsweise sind von H. Kappacher,  
10 in Kunststoffe 86 (1996), S. 388 bis 392 coextrudierte PMMA/ABS-Verbundplatten beschrieben. Die Karosserieteile werden dabei durch Coextrusion über eine Breitschlitzdüse zu Platten und anschließendes Thermoformen der Platten hergestellt. In manchen Anwendungen ist jedoch die UV- und Wärmealterungsbeständigkeit des ABS zu gering. Zudem kann die Zähigkeit, die durch  
15 die spröde PMMA-Deckschicht vermindert ist, zu gering sein. Zudem nimmt der Oberflächenglanz bei Verstreckgraden ab 1:2 deutlich ab.

Das Coextrusionsverfahren unter Verwendung einer Breitschlitzdüse ist beispielsweise in der EP-A2-0 225 500 beschrieben.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbundschichtplatten oder -folien sowie Formkörpern daraus, die gegenüber bekannten Platten, Folien oder Formkörpern eine überlegene UV- und Wärmealterungsbeständigkeit aufweisen. Zudem sollen hohe Verstreckungsgrade bei  
25 gleichbleibendem Oberflächenglanz zugänglich sein. Die Formkörper sollen kostengünstig herstellbar sein. Die Produkte sollen weiterhin eine verbesserte Bruchdehnung, Kältezähigkeit und eine erhöhte Durchstoßarbeit aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verbundschichtplatten oder -folien, umfassend

5        (1)      eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

10            a      1 - 99 Gew.-% eines Ppropfcopolymerisats aus

15            a1     1 - 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Ppropfgrundlage A1 aus den Monomeren

20            a11    80 - 99,99 Gew.-%, mindestens eines C<sub>1-8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,

25            a12    0,01 - 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,

              a2      1 - 99 Gew.-% einer Ppropfaulage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

              a21    40 - 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente A21 und

              a22    bis 60 Gew.-% Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente A22,

wobei die Ppropfauflage A2 aus mindestens einer Ppropfhülle besteht und das Ppropfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 - 1000 nm hat,

5        als Komponente A,

b        1 - 99 Gew.-% eines Copolymerisats aus

10      b1      40 - 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente B1,

b2      bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2,

15      als Komponente B,

c        0 - 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und

20      d        0 - 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,

und

(3)     eine Deckschicht aus Polymethylmethacrylat.

25    Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten oder Folien, sowie die daraus hergestellten Formkörper weisen eine gegenüber den bekannten Platten, Folien und Formkörpern verbesserte Durchstoßarbeit, Kältezähigkeit, Bruchdehnung und ein besseres Verstreckverhalten bei gleichbleibendem Oberflächenglanz auf. Sie sind somit insbesondere für den Außeneinsatz geeignet,

wo sie UV-Strahlung und Witterungseinflüssen ausgesetzt sind. Insbesondere kommt die Verwendung im Fahrzeugbereich in Betracht.

Die einzelnen Schichten bzw. Komponenten der Verbundschichtplatten oder  
5 -folien werden nachstehend beschrieben.

### Schicht (1)

Schicht (1) ist aus den nachstehenden Komponenten A und B und gegebenenfalls C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergeben, aufgebaut.  
10

Komponente A ist ein Ppropfcopolymerisat aus

- a1 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 - 80 Gew.-%, insbesondere 55 -  
15 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Ppropfgrundlage A1 mit einer  
Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
- a2 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 -  
20 45 Gew.-%, einer Ppropfaulage A2 aus den Monomeren, bezogen  
auf A2,
- a21 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 - 85 Gew.-%, Einheiten des  
Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters  
25 oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α-Methyl-  
styrols als Komponente A21 und
- a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-%, Einheiten des  
Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als  
Komponente A22.

Die Ppropfaulage A2 besteht dabei aus mindestens einer Ppropfhülle, wobei das Ppropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50 - 1000 nm aufweist.

5 Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

a11 80 - 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 - 99,9 Gew.-%, mindestens eines C<sub>1-8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,

10

a12 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

15

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 - 800 nm, vorzugsweise 50 - 600 nm.

20

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 60 - 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 200 nm und 10 - 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 - 400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

25

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des

Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem  $d_{50}$ -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden  $d_{10}$ - und  $d_{90}$ -Werte herangezogen. Der  $d_{10}$ - bzw.  $d_{90}$ -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem  $d_{50}$ -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

15

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerivate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

20

Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C<sub>1-8</sub>-Alkylacrylaten, vorzugsweise C<sub>4-8</sub>-Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

Die Acrylatkautschuke enthalten weiterhin 0,01 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise 5 nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind.

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylma-  
leat, Diallylfumarat, Diallylphtalat, Diethylphtalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodeceny lacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernet-  
zungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-  
10 PC 12 60 135).

Bei der Komponente A handelt es sich um ein Ppropfcopolymerisat. Die  
15 Ppropfcopolymerisate A haben dabei eine mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  von 50 - 1000 nm, bevorzugt von 50 - 800 nm und besonders bevorzugt von 50 - 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Ppropfgrundlage A1 dieser Komponente A Teilchengrößen von 50 - 350 nm, bevorzugt von 50 - 300 nm und besonders bevorzugt von 50 - 250 nm  
20 verwendet.

Das Ppropfcopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Ppropfkern) A1 und einer  
25 oder - bevorzugt - mehreren darauf gepropften Stufen A2 (Ppropfaulage), den sogenannten Ppropfstufen oder Ppropfhüllen.

Durch einfache Ppropfung oder mehrfache schrittweise Ppropfung können eine oder mehrere Ppropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden,  
30 wobei jede Ppropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich

zu den ppropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgeppropft werden (s. z.B. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419, EP-A 269 861).

5 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Ppropfcopolymerisat, wobei die Ppropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glastemperatur  $T_g$  oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u.a. dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

10

Ppropfcopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Ppropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Ppropfgrundlagen bzw. Ppropfkernmaterialien A1.

15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Ppropfgrundlage A1 aus 15 - 99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 - 5 Gew.-% Vernetzer und 0 - 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

20

Geeignete Monomere zur Bildung der Ppropfaulage A2 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

25 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Ppropfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Ppropfauflage A2 aus mindestens einer Ppropfhülle und die äußerste Ppropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Ppropfauflage A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

Geeignete Herstellverfahren für Ppropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Ppropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C - 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

15 Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Aufbau der Ppropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 20 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 - 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt 25 aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.

Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Ppropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das mehrfunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, ggf. zusammen mit den 30

weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalosalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate,  
5 Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, insbesondere von 1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die bei  
10 der Herstellung der Ppropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Ppropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren,  
15 eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Pufferstoffe, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 - 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 - 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α-Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.  
20

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäure-  
25 sterpolymerisats einen  $d_{50}$ -Wert im Bereich von etwa 50 - 1000 nm, vorzugsweise 50 - 600 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 - 500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Ppropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Ppropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Ppropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Ppropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Ppropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupropfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Ppropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, daß ein Ppropfgrad von 1 - 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-%, insbesondere 35 - 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Ppropfcopolymerisat A resultiert. Da die Ppropfausbeute bei der Ppropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Ppropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Ppropfgrad entspricht. Die Steuerung der Ppropfausbeute bei der Ppropfcopolymerisation und somit des Ppropfgrades des fertigen Ppropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Ppropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 - 15

Gew.-%, bezogen auf das Ppropfcopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Ppropfcopolymerisats A in dem bei der Ppropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

5

Bei der Herstellung der Ppropfcopolymerivate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, daß in den Ppropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

10

Vor allem die Komponente A aus Ppropfgrundlage und Ppropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepaßt werden, insbesondere 15 in bezug auf die Teilchengröße.

15

Die Ppropfcopolymerivate A enthalten im allgemeinen 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 55 - 80 und besonders bevorzugt 55 - 65 Gew.-% Ppropfgrundlage A1 und 1 - 99 Gew.-%, bevorzugt 20 - 45, besonders bevorzugt 35 - 45 20 Gew.-% der Ppropfaulage A2, jeweils bezogen auf das gesamte Ppropfcopolymerisat.

## KOMPONENTE B

25 Komponente B ist ein Copolymerisat aus

b1 40 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 - 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols 30 als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 - 90, vorzugsweise 60 - 80.

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als Ppropfaulage A2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Copolymerisat von Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 15- 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Ppropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepropften Styrol-Acrylnitril-Copolymerivate. Je nach den bei der Ppropfcopolymerisation für die Herstellung des Ppropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Ppropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Ppropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerivate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponen-

te B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente B kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, wenn bei den Ppropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wässriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, D, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wässrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wässriger Dispersion erhaltenen

Produkte der Ppropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Ppropfcopolymerisate erfolgt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (1) neben den Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C und/oder D, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

10 **KOMPONENTE C**

Geeignete Polycarbonate C sind an sich bekannt. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert  $M_w$ , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bervor zugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfit, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxylcyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

5 Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A 3 737 409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

10

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert  $M_w$ , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate C relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

15

20 Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0 - 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

25

Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Rißbeständigkeit der Platten, Folien und Formkörper.

## KOMPONENTE D

Als Komponente D enthält Komponente (1) 0 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 0 - 40 Gew.-%, insbesondere 0 - 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen, jeweils bezogen auf die gesamte Komponente 1. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte.

10 Verstärkungsmittel wie Kohlenstofffasern und Glasfasern werden üblicherweise in Mengen von 5 - 50 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Komponente (1).

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind 15 vorzugsweise mit einer Schichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20  $\mu\text{m}$ . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 - 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3 - 6  $\mu\text{m}$ , eingesetzt werden.

20 Weitherhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet 25 Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, beigemischt werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht. Ferner können die Massen mit zusätzlichen Kohlen-

stoffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbeschichteten C-Fasern vermischt werden.

Die erfindungsgemäß verwendete Komponente (1) kann ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Ppropfco-polymerisate oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbe-mittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydro-lysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärme-zersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherwei-se Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie Tinuvin®P (UV-Absorber 2 - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-me-thylphenol der CIBA) und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und ent-

sprechende Fettsäuregemische mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 - 1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 - 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titan-dioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

10 Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 - 5 Gew.-% verwendet.

Die Herstellung der Komponente (1) kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

25 Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180 - 400°C, wobei die Komponenten notwendigen-

falls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wässrigen Dispersion isoliert worden sind.

Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

### Schicht (2)

Schicht (2) ist eine Farbträger- bzw. Zwischenschicht. Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Verbundschichtplatte oder -folie aus einer wie vorstehend beschriebenen Substratschicht (1), Deckschicht (3) und einer dazwischen liegenden Zwischenschicht (2), die aus schlagzähem PMMA, Polycarbonat oder der vorstehend beschriebenen Komponente (1) aufgebaut ist, die kein Polycarbonat enthält, sofern die Substratschicht (1) Polycarbonat enthält. Weisen sowohl Substratschicht als auch Zwischenschicht entweder Polycarbonat auf oder sind polycarbonatfrei, so liegt ein Zweischichtaufbau vor.

Die Erfindung betrifft außerdem Verbundschichtplatten oder -folien, umfassend

- (2') eine Schicht aus schlagzähem PMMA, Polycarbonat oder der vorstehenden Komponente (1), und
- 25 (3) eine Deckschicht aus PMMA. In diesem Fall kann die Schicht (2') die gleichen Komponenten wie die Zwischenschicht (2) aufweisen. Zusätzlich kann sie auch der Komponente (1) entsprechen, die Polycarbonat enthält.

Wird Polycarbonat als Zwischenschicht (2) oder als Schicht (2') verwendet, so kann das unter Komponente (1), Komponente C beschriebene Polycarbonat eingesetzt werden.

5 Schlagzähes PMMA (high impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethylmethacrylat, das durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet ist. Geeignete schlagzähmodifizierte PMMA sind beispielsweise beschrieben von M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Domininghaus,

10 10 Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Die Zwischenschicht (2) oder die Schicht (2') kann farbgebende Stoffe enthalten. Dies sind beispielsweise Farbstoffe oder Pigmente. Dabei können die Farbstoffe oder Pigmente organische oder anorganische Verbindungen sein.

15 **Schicht (3)**

20 Schicht (3) der erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten oder -folien ist eine Deckschicht aus PMMA. Das verwendete PMMA hat vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 40.000 bis 100.000. Beispiele geeigneter PMMA-Formmassen sind Lucryl<sup>\*</sup> G88 bzw. G87 der Resat/-BASF, sowie die in der EP-A2-0 225 500 beschriebenen Massen.

25 Die Schichtdicke der vorstehenden Verbundschichtplatten oder -folien beträgt vorzugsweise 100 µm bis 10 mm. Verbundschichtplatten weisen dabei besonders bevorzugt eine Schichtdicke von 3 bis 10 mm auf. Verbundschichtfolien weisen besonders bevorzugt eine Schichtdicke von 100 - 500 µm auf.

30 Verbundschichtplatten aus einer Substratschicht (1), einer Zwischenschicht (2) bzw. einer Schicht (2') und einer Deckschicht (3) weisen vorzugsweise die folgenden Schichtdicken auf: Substratschicht (1) 3 bis 9,5 mm, besonders

bevorzugt 3 - 7 mm, insbesondere 3 - 5 mm; Zwischenschicht (2) oder Schicht (2') 50 bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 200 bis 400  $\mu\text{m}$ ; Deckschicht (3) 5 - 300  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 20 - 100  $\mu\text{m}$ . In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat die Substratschicht (1) eine Dicke von 5 3 - 4 mm, die Zwischenschicht (2) bzw. Schicht (2') eine Dicke von 200 - 300  $\mu\text{m}$  und die Deckschicht (3) eine Dicke von 30 - 70  $\mu\text{m}$ .

Diese Dreischichtplatte kann beispielsweise aus einer Verbundschichtfolie mit 10 2 Schichten (2') und (3) hergestellt werden, indem sie mit einer Substratschicht (1) versehen wird. Die Herstellung kann nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren erfolgen. Dazu ist es vorteilhaft, daß das Größenverhältnis der MFI-Werte (meld flow index: Schmelzflußindex) der einzelnen Komponenten der Verbundschichtplatten oder -folien maximal 3:1, besonders bevorzugt maximal 2:1 beträgt. Somit beträgt der größte MFI-Wert einer der 15 Komponenten (1), (2), (2'), (3), sofern sie in den jeweiligen Verbundschichtplatten oder -folien vorliegen, maximal das Dreifache, besonders bevorzugt maximal das Zweifache des niedrigsten MFI-Wertes. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Fließverhalten aller in den Verbundschichtplatten oder -folien verwendeten Komponenten sichergestellt. Dieses aufeinander abgestimmten Fließverhalten ist insbesondere vorteilhaft bei den nachstehend beschriebenen Herstellungsverfahren.

#### **Herstellverfahren der Verbundschichtplatten oder -folien**

25 Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten oder -folien können durch Adapter- oder Coextrusion der Komponenten hergestellt werden. Dabei werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Verbundschichtplatten oder -folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge 30 resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdü-

se coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A2-0 225 500 erläutert.

Zudem können sie nach dem Adaptercoextrusionsverfahren hergestellt werden,  
5 wie es im Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996, VDI-Verlag Düsseldorf, insbesondere Beitrag von Dr. Netze beschrieben ist. Dieses wirtschaftliche Verfahren kommt bei den meisten Coextrusionsanwendungen zum Einsatz.

10 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten und -folien durch Aufeinanderkaschieren von Folien oder Platten der Komponenten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Dabei werden zunächst Folien oder Platten der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien oder Platten hergestellt, worauf diese durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.  
15

20 Insbesondere beim Adaptercoextrusionsverfahren ist eine Abstimmung der Fließeigenschaften der einzelnen Komponenten vorteilhaft für die Ausbildung gleichmäßiger Schichten in den Verbundschichtplatten oder -folien.

Die Verbundschichtplatten oder -folien können zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden. Dabei sind beliebige Formkörper zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von Formkörpern verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, eine hohe Witterungsbeständigkeit sowie gute UV-Beständigkeit ankommt. Die Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß 25 eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Ober-  
30

flächen zuverlässig verhindert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Verbundschichtplatten oder -folien zur Herstellung von Kraftfahrzeugteilen, speziell Kraftfahrzeugteilen für Außenanwendungen im Fahrzeughbereich eingesetzt. Hierbei kommen beispielsweise die Herstellung von Kotflügeln, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoilern, Schürzen, wie auch Außenspiegeln in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten oder -folien werden mit besonderem Vorteil zur Herstellung von eingefärbten Formkörpern, speziell Formkörpern für Außenanwendungen im Fahrzeughbereich eingesetzt.

Formkörper aus Verbundschichtplatten, die aus einer Substratschicht (1) und einer Deckschicht (3) bestehen, weisen bereits die vorstehend aufgeführten sehr guten Oberflächeneigenschaften auf. Zur Herstellung farbiger Formteile kann die Substratschicht und gegebenenfalls die Deckschicht mit farbgebenden Stoffen, wie Farbstoffen oder Pigmenten eingefärbt werden. Besonders vorteilhaft ist zur Herstellung von farbigen Formkörpern die Verwendung von Verbundschichtplatten mit drei Schichten. Dabei genügt es, wenn nur die Zwischenschicht (2) bzw. (2') eingefärbt wird. Das Einfärben ist wiederum mit allen geeigneten farbgebenden Stoffen möglich. Die Deckschicht dient dabei zum Schutz der Zwischenschicht und zum Erhalt der gewünschten Oberflächeneigenschaften. Die voluminöse Substratschicht muß nicht dabei eingefärbt werden, so daß eine sehr gute Einfärbung mit einer geringen Menge an farbgebenden Stoffen möglich ist. Somit können auch kostspielige farbgebende Stoffe verwendet werden, da ihre Konzentration gering bleiben kann. Insbesondere bei Verwendung von HI-PMMA und Polycarbonat als Zwischenschicht können Tiefenwirkungen (Flop-Effekte) realisiert werden. Zudem sind alle anderen Arten spezieller Farbgebungen möglich, wie Metallic- und Effekteinfärbungen.

Die Herstellung von Formkörpern aus den Verbundschichtplatten oder -folien kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise können Verbundschichtplatten mit dem Dreischichtaufbau aus Substratschicht, Zwischenschicht und Deckschicht bzw. dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht und Deckschicht durch Thermoformen hergestellt werden. Dabei können sowohl Positiv- wie auch Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten werden dabei im Thermoformverfahren verstreckt. Da der Glanz- bzw. die Oberflächenqualität der erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise bis zu 1:5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu 10 keinen Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt.

Aus den Verbundschichtplatten oder -folien, die aus einer Schicht (2') und 15 einer Deckschicht (3) aufgebaut sind, können Formkörper durch Thermoformen der Verbundschichtplatte oder -folie und anschließendes Hinterspritzen mit einer Komponente (1) oder einem Polyurethanschaum hergestellt werden. Es wird somit zunächst die Verbundschichtplatte oder -folie in die gewünschte Form gebracht und sodann hinterspritzt. Die eingesetzten Folien 20 können auch als Hinterspritzfolien bezeichnet werden. Insbesondere durch das Thermoformen von Hinterspritzfolien und anschließendes Verspritzen sind sehr komplexe Formkörper herstellbar. Dieses Verfahren ist auch als Insert-Hinterspritzen (insert moulding) bekannt.

25 Die Erfindung betrifft auch die Formkörper aus verformten Verbundschichtplatten oder -folien, die gegebenenfalls hinterspritzt sind. Dabei kann das Hinterspritzen mit Polyurethan beispielsweise zu Stoßstangen bzw. Stoßfängern führen, die sehr gute Stoßdämpfungseigenschaften aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen, insbesondere gegenüber Formköpern, in denen eine ABS-Substratschicht verwendet wird, die nachstehenden Vorteile auf:

- 5    - geringer Zähigkeitsverlust der PMMA-Deckschicht bei Verwendung der erfindungsgemäßen Substratschicht im Vergleich zum ABS-Substrat
- 10   - erhöhte Kratzfestigkeit der PMMA-Schicht, die auch durch die unterhalb der Deckschicht liegende Substratschicht bedingt ist
- 15   - effektive Verhinderung der Bildung von Rissen in der PMMA-Deckschicht durch schlagzähe Zwischenschicht und/oder schlagzähe Substratschicht
- 20   - es können dünnerne PMMA-Deckschichten eingesetzt werden, ohne daß die Substratschicht ihre UV-Beständigkeit einbüßt
- 25   - die Formkörper weisen sehr gute Eigenschaften in bezug auf Kältezähigkeit, Bruchdehnung, Kratzfestigkeit, Oberflächenglanz auf
- 30   - die Verbundschichtplatten oder -folien können tiefgezogen werden, wobei der Glanz selbst bei hohen Verstreckgraden gleichbleibt (insbesondere im Positivthermoformverfahren)
- 35   - kostengünstige Einfärbungen sind durch Einfärben der dünnen Zwischenschicht möglich
- 40   - Tiefenwirkung (Flop-Effekt) in der Zwischenschicht, insbesondere aus HI-PMMA oder Polycarbonat ist realisierbar

- kostengünstige Herstellung im Adapter-Coextrusionsverfahren ist insbesondere bei Auswahl von Komponenten mit ähnlichen Fließeigenschaften möglich
- 5    - auch hochviskose PMMA-Typen können zusammen mit hochviskosen anderen Komponenten coextrudiert werden
- Formkörper, die in der Substratschicht Polycarbonate enthalten, sind sehr wärmeformbeständig und besonders schlagzäh

10

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

In den Beispielen wurden coextrudierte Platten eingesetzt, in denen die Substratschicht 3,7 mm dick war. Die Zwischenschicht, sofern sie verwendet wurde, wies eine Dicke von 0,25 mm auf. Die Deckschicht wies eine Dicke von 0,05 mm auf.

Dabei kamen unterschiedliche Werkstoffe zum Einsatz, wie PMMA, ABS, HI-PMMA und Komponente (1). Komponente (1) ohne Polycarbonat bestand 20 dabei aus einem teilchenförmigen Ppropfcopolymerisat mit einer Ppropfgrundlage, die aus n-Butylacrylat und einem Vernetzer aufgebaut war, und einer Ppropfaulage aus Styrol- und Acrylnitrileinheiten. Das Ppropfcopolymerisat lag in einer Matrix aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat vor. Zudem wurde Komponente (1) auch mit einem Anteil an Polycarbonat als weiterer 25 Matrix-Komponente eingesetzt.

Für die Verringerung der Durchstoßarbeit durch die Aufbringung der PMMA-Schichten ergaben sich, prozentual bezogen auf die Substratwerte, die nachstehend aufgeführten Werte. Dabei wurde sowohl auf die Deckseite als

auch die Rückseite der coextrudierten Platten geschlagen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

5

Tabelle 1:

Änderung der Durchstoßarbeit durch PMMA-Schichten, Wert in %, bezogen auf die Durchstoßarbeit des Substrats

10

15

20

| Platte aus   | Deckseite | Rückseite |
|--|-----------|-----------|
| PMMA/HI-PMMA/<br>Komponente (1)<br>mit Polycarbonat        | 70        | 51        |
| PMMA/Komponente (1)/<br>Komponente (1)<br>mit Polycarbonat | 102       | 62        |
| PMMA/Polycarbonat/<br>Komponente (1) mit<br>Polycarbonat   | 84        | 50        |
| PMMA/ABS   | 54        | 52        |

25 Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Platten eine gegenüber den Substratwerten entweder erhöhte oder nur geringfügig verminderte Durchstoßarbeit aufweisen im Vergleich zu den auf ABS basierenden Platten.

30 Weiterhin wurde die Kältezähigkeit entsprechender coextrudierter Platten untersucht. Es wurde die Durchstoßarbeit bei minus 30°C bestimmt. Es ergaben sich die in der nachstehenden Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2:

| Platte aus   | Durchstoßbarkeit [Nm] -30°C |
|--|-----------------------------|
| 5 PMMA/HI-PMMA/Komponente (1) mit Polycarbonat         | 21,3                        |
| 10 PMMA/Komponente (1)/Komponente (1) mit Polycarbonat | 26,3                        |
| PMMA/Polycarbonat/Komponente (1) mit Polycarbonat      | 31,7                        |
| PMMA/Komponente (1)                                    | 10,6                        |
| PMMA/ABS   | 6,8                         |

15

Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Platten eine deutlich höhere Durchstoßarbeit gegenüber den bekannten Platten mit ABS als Substrat aufweisen. Insbesondere der Dreischichtaufbau führt zu wesentlich höheren Kältezähigkeiten.

Weiterhin wurde die Bruchdehnung unter Zug-Biege-Beanspruchung gemessen. Dabei wurde die Bruchdehnung in Längs- und Querrichtung zur ursprünglichen Extrusionsrichtung der Platten bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben.

30

Tabelle 3:

|    | Platte aus  | Bruchdehnung [%] längs | Bruchdehnung [%] quer |
|----|---|------------------------|-----------------------|
| 5  | PMMA/HI-PMMA/Komponente (1) mit Polycarbonat        | 5,9                    | 4,3                   |
| 10 | PMMA/Polycarbonat/Komponente (1) mit Polycarbonat   | 34,7                   | 21,3                  |
|    | PMMA/Komponente (1)/Komponente (1) mit Polycarbonat | 8,1                    | 8,1                   |
| 15 | PMMA/ABS  | 4,6                    | 3,8                   |

Aus den Ergebnissen der Tabelle 3 geht hervor, daß die Bruchdehnung für die erfindungsgemäßen Platten wesentlich höher ist als für die Vergleichsplatte.

BASF Aktiengesellschaft

10. Dezember 1996  
NAE19960920 IB/SF/ws

5

## PATENTANSPRÜCHE

### 1. Verbundschichtplatte oder -folie, umfassend

10

(1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

15

a 1 - 99 Gew.-% eines Ppropfcopolymerisats aus

a1 1 - 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Ppropfgrundlage A1 aus den Monomeren

20

a11 80 - 99,99 Gew.-%, mindestens eines C<sub>1-8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,

a12 0,01 - 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,

25

a2 1 - 99 Gew.-% einer Ppropfaulage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

30

a21 40 - 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente A21 und

a22 bis 60 Gew.-% Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente A22,

wobei die Ppropfaulage A2 aus mindestens einer Ppropfhülle besteht und das Ppropfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 - 1000 nm hat,

als Komponente A,

b 1 - 99 Gew.-% eines Copolymerisats aus

b1 40 - 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2,

als Komponente B,

c 0 - 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und

d 0 - 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,

und

(3) eine Deckschicht aus Polymethylmethacrylat.

2. Verbundschichtplatte oder -folie nach Anspruch 1, umfassend zusätzlich zwischen der Deck- und der Substratschicht

(2) eine Zwischenschicht aus schlagzähmodifiziertem Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder einer Formmasse der Komponente (1) gemäß Anspruch 1 ohne Polycarbonat, wenn Komponente (1) Polycarbonat enthält.

5

3. Verbundschichtplatte oder -folie, umfassend

(2') eine Schicht aus schlagzähmodifiziertem Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder einer Formmasse der Komponente (1) gemäß Anspruch 1,

10

und

(3) eine Deckschicht aus Polymethylmethacrylat.

15

4. Verbundschichtplatte oder -folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einer Schichtdicke von 100 µm bis 10 mm.

20

5. Verbundschichtplatte oder -folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Verhältnis der MFI-Werte der einzelnen Komponenten der Verbundschichtplatten oder -folien maximal 3:1 beträgt.

25

6. Verfahren zur Herstellung von Verbundschichtplatten oder -folien nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Adapter- oder Coextrusion der Komponenten (1) und/oder (2)/(2') und/oder (3).

25

7. Verfahren zur Herstellung von Verbundschichtplatten oder -folien nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Aufeinanderkaschieren von Folien oder Platten der Komponenten (1) und/oder (2)/(2') und/oder (3) in einem beheizbaren Walzenspalt.

8. Verwendung von Verbundschichtplatten oder -folien nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern.
9. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus den Verbundschichtplatten nach Anspruch 1, 2 oder einem auf diese Ansprüche zurückbezogenen Anspruch durch Thermoformen der Verbundschichtplatten.
10. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus den Verbundschichtplatten oder -folien nach Anspruch 3 oder einem der auf Anspruch 3 zurückbezogenen Ansprüche durch Thermoformen der Verbundschichtplatten oder -folien und Hinterspritzen mit Komponente (1) gemäß Anspruch 1 oder einem Polyurethanschaum.
11. Formkörper aus verformten Verbundschichtplatten nach einem der Ansprüche 1, 2 oder einem auf diese Ansprüche zurückbezogenen Anspruch.
12. Formkörper aus verformten Verbundschichtplatten oder -folien nach Anspruch 3, die mit Polyurethan hintspritzt sind.

BASF Aktiengesellschaft

10. Dezember 1996  
NAE19960920 IB/SF/ws

5

## ZUSAMMENFASSUNG

10 Die Verbundschichtplatte oder -folie umfaßt

- (1) eine Substratschicht, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- 15 a 1 - 99 Gew.-% eines Ppropfcopolymerisats mit einer Ppropfgrundlage auf Basis eines C<sub>1-8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A,
- b 1 - 99 Gew.-% eines Copolymerisats als Komponente B,
- 20 c 0 - 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
- d 0 - 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,
- 25 und
- (3) eine Deckschicht aus Polymethylmethacrylat.

Vorzugsweise liegt zusätzlich zwischen der Deck- und der Substratschicht

- 30 (2) eine Zwischenschicht aus schlagzähmodifiziertem Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder einer Formmasse der Komponente (1) ohne Polycarbonat, wenn Komponente (1) Polycarbonat enthält, vor.